

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

WEST

Generate Collection

Print

L3: Entry 13 of 18

File: JPAB

Mar 16, 1999

PUB-NO: JP411071154A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11071154 A

TITLE: CONCRETE ADMIXTURE AND CONCRETE CONTAINING THE SAME

PUBN-DATE: March 16, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHIROTA, KYOICHI

YAMATO, FUJIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAO CORP

APPL-NO: JP09230572

APPL-DATE: August 27, 1997

INT-CL (IPC): C04 B 24/32; C04 B 24/22; C04 B 24/30; C04 B 28/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an admixture extremely excellent in development of viscosity and dispersibility, useful in concrete mixing conditions of poor combination, comprising a water-soluble substance which comprises a formaldehyde cocondensate or a copolymer containing a carboxyl group, a sulfonic group, an amide group or their water-soluble salt and is obtained by introducing a specific amount of an oxyalkylene group having a specific number of carbon atoms to the cocondensate or the copolymer as an essential component.

SOLUTION: This admixture is used for concrete mixing conditions having ≤ 300 kg/m³ unit cement amount. A water-soluble substance obtained by introducing 2-300 average addition mols of a 2-3C oxyalkylene group to the cocondensate or the copolymer is used as the water-soluble substance. A water-soluble substance having a skeleton of naphthalene, phenol, aniline, melamine, urea, etc., and containing (methyl) sulfonic group, carboxyl group or their water-soluble salt may be cited as the formaldehyde cocondensate. Preferably the water-soluble substance has the ratio of the oxyalkylene group-containing monomer/the monomer to be subjected to cocondensation or copolymerization of 1/100 to 100/100 (molar ratio).

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71154

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 4 B 24/32

C 0 4 B 24/32

A

24/22

24/22

C

24/30

24/30

D

28/02

28/02

// (C 0 4 B 28/02

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-230572

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月27日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 代田 協一

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 倭 富士枝

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 コンクリート混和剤及びそれを含有するコンクリート

(57) 【要約】

【課題】 単位セメント量300kg/㎡以下の貧配合コン
クリート調合条件に於いて用いられ、材料の分離が少な
く良好な表面状態を有するコンクリートを得ることを可
能にするコンクリート混和剤の提供。

【解決手段】 コンクリート混和剤は、ホルムアルデヒ
ド共縮合物、又はカルボキシル基、スルホン酸基、アミ
ド基若しくはこれらの水溶性塩の1種又は2種以上を含
有する共重合体からなり、炭素数2及び炭素数3のオキ
シアルキレン基を平均付加モル数で2~300導入してな
る水溶性物質を必須成分として含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホルムアルデヒド共縮合物、又はカルボキシル基、スルホン酸基、アミド基若しくはこれらの水溶性塩の1種又は2種以上を含有する共重合体からなり、炭素数2～3のオキシアルキレン基を平均付加モル数で2～300導入してなる水溶性物質を必須成分として含有し、単位セメント量300kg/m³以下のコンクリート調合条件に於いて用いられることを特徴とするコンクリート混和剤。

【請求項2】 前記ホルムアルデヒド共縮合物がナフタレン、フェノール、アニリン、メラミン及び尿素の何れか1種又は2種以上を有する骨格からなり、スルホン酸基、メチルスルホン酸基、カルボキシル基若しくはこれらの水溶性塩の1種又は2種以上を含有する、請求項1の混和剤。

【請求項3】 前記水溶性物質が、オキシアルキレン基を含む単量体と、これと共縮合又は共重合される1種又は2種以上の単量体とから構成されてなり、これらの単量体の組成比が、オキシアルキレン基を含む単量体/共縮合又は共重合される単量体=1/100～100/100（モル比）である、請求項1又は2の混和剤。

【請求項4】 前記ホルムアルデヒド共縮合物又は前記共重合体の重量平均分子量が1000～500000（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/水系、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算）である、請求項1から3の何れか1の混和剤。

【請求項5】 セメント当たり、固形分で0.01～0.5重量%となるよう添加される、請求項1から4の何れか1の混和剤。

【請求項6】 請求項1から5の何れか1の混和剤を含有してなるコンクリート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はコンクリート混和剤、及びそれを用いたコンクリートに関する。さらに詳しくは本発明は、単位セメント量が300kg/m³以下のコンクリート調合条件に於いて用いられ、ワーカビリティ、ポンパビリティ、フィニッシュビリティなどに優れたコンクリートを製造することを可能にしたコンクリート混和剤、及びかくして得られたコンクリートそれ自体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、セメント量が300kg/m³以下の貧配合コンクリートに対しては、混和剤としてリグニン系やグルコン酸系の物質が使用されている。これらの混和剤は無添加のコンクリートに比較すると、10～13%程度の減水性を有し、セメント量として10～20%を削減できるというコストメリットを有する。しかしながら、セメント量が少なくなると、コンクリート中の水や砂利の分離が目立つようになり、均一性がなくバサバサした極め

て悪い状態になってくる。そのため、運搬時やポンプ圧送時に分離や閉塞が生じたり、コテ仕上げが非常に困難な状態になるといった不具合がある。特に、コンクリート材料として海砂を使用した場合には顕著に悪い状態になることが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらを解決する手段として、微粉碎された砕砂を配合することが一般に行われているが、まだ充分とは言えず、しかも砕砂を配合すると硬化後のコンクリートに気泡や痘痕、水みちの発生が多くなり、美観的に悪くなることが指摘されている。そこで本発明の課題は、ポンプ圧送時等における分離や閉塞の問題が無く、また美観的にも優れた貧配合コンクリートの製造を可能にすることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の問題点を解決するために、貧配合コンクリートに可塑性を付与させることのできる添加剤について鋭意検討した。その結果、オキシアルキレンを有する特定の共縮合物や共重合物が、粘性付与と分散性に極めて優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明は貧配合コンクリート、具体的には単位セメント量300kg/m³以下のコンクリート調合条件に於いて用いられるコンクリート混和剤を提供するものであり、これはホルムアルデヒド共縮合物、又はカルボキシル基、スルホン酸基、アミド基若しくはこれらの水溶性塩の1種又は2種以上を含有する共重合体からなり、炭素数2～3のオキシアルキレン基を平均付加モル数で2～300導入してなる水溶性物質を必須成分として含有する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のコンクリート混和剤が必須成分として含有する水溶性物質は、上記のように炭素数2～3のオキシアルキレン基を平均で2～300の範囲で導入していることにより、コンクリートの状態の改善に優れた効果を発揮する。オキシアルキレン基の導入付加モル数が平均で110～300であると、粘性付与による状態改善に極めて優れる。しかし付加モル数が300を越えるとコンクリートの粘性が高くなり過ぎる傾向がある。

【0007】本発明の炭素数2～3のオキシアルキレン基とはエチレンオキシドとプロピレンオキシドであり、本発明の水溶性物質を構成する共縮合物又は共重合物の構造体には炭素数2～3のオキシアルキレン基が必須である。これらのオキシアルキレン基の付加形態については、炭素数2又は3の単独付加、或いはランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれでも用いることができるが、特に粘性の面からはランダム付加の形態が好ましく、通常のランダム形態や部分的なランダム形態の何れにおいても粘性付与に優れる。

【0008】上記のオキシアルキレン基を導入した、共

縮合物又は共重合物の主鎖は水溶性のものであり、共縮合物についてはホルムアルデヒド共縮合物が、共重合物についてはカルボキシル基、スルホン酸基、アミド基若しくはこれらの水溶性塩の1種又は2種以上を含有するものが用いられる。

【0009】ホルムアルデヒド共縮合物の例としては、ナフタレン、フェノール、アニリン、メラミン及び尿素等の何れか1種又は2種以上を含む骨格を有し、スルホン酸基、メチルスルホン酸基、カルボキシル基等の1種又は2種以上の吸着基を含む水溶性物質が挙げられる。さらにこれらの水溶性塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等の金属塩や、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、モノエタノールアミン塩等も使用することができる。

【0010】共縮合物として好ましい例としては、フェノール、アニリン等にエチレンオキシドとプロピレンオキシドを付加させた単量体と、フェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ヒドロキシ安息香酸、メラミンのメチルスルホン化物、尿素のメチルスルホン化物等の単量体とのホルムアルデヒド共縮合物が挙げられる。これらの共縮合物は、公知の水溶性樹脂の製造法に従って製造することができる（例えば高分子化学、化学同人発行、pp.235～244参照）。

【0011】また、上記のように共重合物はカルボキシル基、スルホン酸基、アミド基若しくはこれらの水溶性塩の1種又は2種以上を含有するものであるが、この場合も水溶性塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等の金属塩や、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、モノエタノールアミン塩が挙げられる。

【0012】共重合物として好ましい例としては、メタノール、エタノール、プロパノール等の1価アルコールや多価アルコールのエチレンオキシド及びプロピレンオキシド付加物と（メタ）アクリル酸やマレイン酸とのエステル化物からなる単量体と、アクリル酸系単量体や不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合物やそれらの水溶性塩、アリルアルコール、ビニルアルコール、不飽和ジカルボン酸、脂肪酸の脱水素（酸化）物等のエチレンオキシド及びプロピレンオキシド付加物からなる単量体と、アクリル酸系単量体や不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合物やそれらの水溶性塩等が挙げられる。

【0013】上記のアクリル酸系単量体や不飽和ジカルボン酸系単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸、フマル酸等が挙げられる。また上記の多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールアプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の2価～6価程度

のアルコール類が挙げられる。さらに（メタ）アクリル酸アルキルエステルやスチレン等の疎水性モノマーも必要に応じ使用してもよい。

【0014】これらの共重合物も公知の製造法で得ることができる。例えば、特開昭59-162163号公報、特開平2-11542号公報、特開平2-78972号公報、特開平2-75677号公報、特開平1-226757号公報、特開昭58-38380号公報に記載された重合法を挙げることができる。

【0015】共重合物としては上述のように、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等のスルホン基を含む共重合物又はそれらの水溶性塩、或いはアミド基を含む共重合物又はそれらの水溶性塩も使用される。また共縮合物及び共重合物は、何れも上に例示的に列挙した具体的な範囲に限定されるものではない。

【0016】本発明において用いられる共縮合物又は共重合物は、オキシアルキレン基を含む単量体に対して、これと共縮合又は共重合される単量体の組成比が、オキシアルキレン基を含む単量体／共縮合又は共重合される単量体＝1/100～100/100（モル比）の範囲が流動性と粘性低下に有効であり、10/100～60/100（モル比）の範囲が更に優れた効果を示す。この範囲を外れると可塑性及びコンクリートの状態が低下する傾向が見られる。

【0017】また本発明の共縮合物又は共重合物の重量平均分子量が1000～500000（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法／水系、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算）の範囲が流動性と粘性低下に優れ、5000～50000の範囲が更に優れる。分子量がこの範囲を外れると可塑性が低下する傾向が見られる。

【0018】本発明の混和剤を用いてコンクリートを製造する場合は、セメントに対して当該混和剤を0.01～0.5重量％（固形分）となるよう添加して、所定のスランプ（流動性）を確保する。好ましい添加量は、0.02～0.5重量％（固形分）となる量であり、0.05～0.2重量％（固形分）となる量がより好ましい。

【0019】また本発明のコンクリート混和剤は、公知のセメント分散剤やセメント遅延剤等の1種又は2種以上と併用することも可能である。こうした公知の剤の例を挙げれば、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、ポリカルボン酸塩、リグニンスルホン酸塩、グルコン酸塩、単糖類、二糖類、多糖類等があるが、これらに限定されるものではない。

【0020】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、本発明で使用した共縮合物と共重合物は、特願平5-231340号公報、特開昭59-162163号公報、特開平2-11542号公報、特開平2-78972号公報、特開平2-75677号公報、特開平1-226757号公報、特開昭58-38380号公報等の記載

に準じて製造したものであり、用いた共縮合物と共重合物の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/水系、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算による分子量から求めた重量平均分子量である。

【0021】本発明に使用したコンクリート混和剤の内容容と記号を表1に示す。表1においてEOはエチレンオキ

*キシド、POはプロピレンオキシド、MOはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物(モル比=1/1)を表し、数字はモル数を示す。

【0022】

【表1】

区分	記号	内 容	重・縮モル比	分子量
本 発 明 の 品	1	フェノール(EO)10/フェノールスルホン酸/パテトキシ安息香酸共縮合物Na	20/40/40	18000
	2	フェノール(EO)80/フェノールスルホン酸/パテトキシ安息香酸共縮合物	15/40/60	25000
	3	フェノール(EO)120/フェノールスルホン酸/パテトキシ安息香酸共縮合物Na	10/40/80	38000
	4	アミノベンゼン(EO)20(PO)3/メチロールアミンスルホン酸/フェノールスルホン酸共縮合物Na	10/10/80	21000
	5	ベンジルメルカプタン(EO)5(PO)1/メチロールアミンスルホン酸/メチロール尿素共縮合物Na	5/95/5	13000
	6	メチロール(MO)10(EO)20/メタクリル酸エステル/メタクリル酸共重合物Na	30/100	41000
	7	メチロール(MO)50(EO)70/メタクリル酸エステル/メタクリル酸共重合物Na	30/100	45000
	8	メチロール(EO)200/メタクリル酸エステル/メタクリル酸共重合物Na	15/80/10	43000
	9	メチロール(EO)270/メタクリル酸エステル/メタクリル酸共重合物Na	8/100	55000
	10	アクリル酸(MO)120/アクリル酸共重合物	8/100	39000
	11	マレイン酸(MO)50(EO)20/アクリル酸エステル/メタクリル酸共重合物Na	70/100	9600
	12	アリルアルコール(EO)20(PO)10(EO)50/マレイン酸共重合物Na	80/100	6800
	13	アリルアルコール(EO)70(PO)10(EO)50/マレイン酸共重合物Na	90/100	27000
	14	マレイン酸(MO)5(EO)250/メタクリル酸共重合物	80/100	11000
	15	グリセリン(EO)50/メタクリル酸エステル/アクリル酸共重合物Na	100/100	15000
比較品	16	メチロール(EO)370/メタクリル酸エステル/メタクリル酸共重合物Na	10/100	95000

【0023】表1に示した本発明の混和剤1~15と比較混和剤の評価は以下の方法で行った。なお比較混和剤としては、表1にNo.16として示した混和剤の他、以下の3種の混和剤を用いた。

【0024】PZ：ポリカルボン酸系分散剤(商品名：ボイズ330/花王(株)製)

MY：ナフタレンスルホン酸系分散剤(商品名：マイテ1150/花王(株)製)

※LG：リグニンスルホン酸系分散剤(商品名：ボノリス30 No.70/NMB社製)

コンクリートの配合と評価方法

実施例及び比較例で使用するコンクリートの配合を表2に示す。

【0025】

【表2】

※

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)			
		C	W	S	G
65.0	38.8	257	167	696	1121
使用材料					
W：水道水					
C：普通ポルトランドセメント(秩父小野田社製)					
比重=3.16					
S：瀬戸内産海砂					
比重=2.54					
G：和歌山産砕石					
比重=2.59					
s/a：砂/砂+砂利(容積率)					

【0026】コンクリートは、表3に示すコンクリート★キサーで混練することによって調製した。流動性はスラ処方に従って、コンクリートと混和剤の所定量を強制ミ★50ンプでほぼ9cmになるように、混和剤の添加量によって

調節した。なおこのスランプ値は、JIS-A1101法に準じて測定した値である。また空気量が4%以下になるように、気泡剤（ピンソール：山宗化学社製）を用いて調節を行った。

【0027】評価項目中、ブリージング率はJIS-A1123法に準じて測定した。これによってコンクリートの材料分離性を評価した。また表面状態は、スランプコーンを引き上げたコンクリート表面の状態を肉眼で目視観察し*

*て、下記の規準に従って判定した。

【0028】

砂利が殆ど目立たず、肌面が綺麗

砂利が少し目立つが肌面が綺麗

砂利が目立つ

【0029】

【表3】

◎

○

×

区分	混和剤 No.	添加量* (%)	スランプ (cm)	ブリージング率 (%)	表面状態
本 発 明 品	1	0.15	9.2	1.4	○
	2	0.12	8.1	1.2	○
	3	0.09	9.3	0.9	◎
	4	0.10	9.4	1.3	○
	5	0.15	9.5	1.4	○
	6	0.15	9.0	1.3	○
	7	0.12	9.2	0.8	◎
	8	0.09	9.3	0.8	◎
	9	0.10	9.4	0.8	○
	10	0.15	9.2	0.7	○
	11	0.15	9.2	1.1	○
	12	0.12	8.6	1.1	○
	13	0.09	9.3	0.7	◎
	14	0.10	9.2	0.9	○
	15	0.15	9.4	1.2	○
比 較 品	16	0.12	9.2	2.1	×
	PZ	0.09	9.2	5.5	×
	MY	0.10	9.3	8.0	×
	LG	0.15	9.0	5.9	×

*:セメントに対する固形分%

【0030】

【発明の効果】表3から明らかな如く、本発明の混和剤が添加されたコンクリートは、ブリージングが少なく、しかも肌面が綺麗な状態となる。これらの結果は、貧配※40

※合コンクリートを用いるに際しての、コンクリート構造物の構築上、施工上のトラブルの解消を示唆するものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 14:06

103:30

111:20

24:32)